

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

19.1.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年12月22日

REC'D 05 MAR 2004

出願番号
Application Number: 特願 2003-425591

WIPO PCT

[ST. 10/C]: [JP 2003-425591]

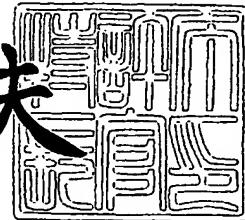
出願人
Applicant(s): 日東電工株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 MAC-11093
【提出日】 平成15年12月22日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 4/02
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
【氏名】 長沢 徳
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
【氏名】 阿部 正男
【特許出願人】
【識別番号】 000003964
【氏名又は名称】 日東電工株式会社
【代理人】
【識別番号】 100079120
【弁理士】
【氏名又は名称】 牧野 逸郎
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003- 14090
【出願日】 平成15年 1月22日
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 011914
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9103014

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

プロトン伝導性イオン交換電解質膜を挟んで、カソードとアノードとを配設し、上記カソードに酸素を供給し、上記アノードに一酸化炭素を含む水素を供給する燃料電池において、カソードが導電性多孔質基材に白金又は白金合金とプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーを担持させてなり、アノードが導電性多孔質基材に白金又は白金合金とプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーを担持させてなると共に、少なくともアノードにプロトン供給性物質を担持させてなることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】

プロトン供給性物質が

- (a) プロトン酸と
- (b) プロトン酸と塩基性化合物との塩と
- (c) プロトン酸でドープされた導電性高分子組成物

とから選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の燃料電池。

【請求項3】

プロトン酸が鉛酸である請求項2に記載の燃料電池。

【請求項4】

プロトン酸が分子中にカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基及びホスホン酸基から選ばれる酸性基を有する有機酸である請求項2に記載の燃料電池。

【請求項5】

プロトン酸が分子中にカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基及びホスホン酸基から選ばれる酸性基を有するポリマー酸である請求項2に記載の燃料電池。

【請求項6】

プロトン酸が架橋剤にて架橋されたポリマー酸である請求項5に記載の燃料電池。

【請求項7】

プロトン酸と塩を形成する塩基性化合物が分子中に塩基性基を有するポリマーである請求項2に記載の燃料電池。

【請求項8】

ポリマー酸が1.6 meq/g以上のイオン交換容量を有するものである請求項5又は6に記載の燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】燃料電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体高分子型燃料電池に関し、詳しくは、電極触媒として、白金又は白金合金を担持させたアノードを有し、このアノードに供給する燃料として、一酸化炭素を含む改質水素を用いながら、一酸化炭素による上記電極触媒の被毒を抑制して、高い出力を発現することができる固体高分子型燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、固体高分子電解質膜を挟んで、白金を担持させたアノードとカソードとを配設して、電極／固体電解質膜／電極構造とし、内側に流路を形成した一対の集電体にて上記電極／固体電解質膜／電極構造の両側を挟み、上記集電体の二つの流路にそれぞれ燃料及び酸素（又は空気）を供給して発電するようにした燃料電池が開発されている。更に、このような燃料電池を積層したり、又は平面的に接続して、電圧、出力を向上させて、システムに組み込むことについても研究されている。

【0003】

このような燃料電池は、クリーンで且つ高効率であり、更に、従来の二次電池のように長時間の充電が不要であって、燃料を供給し続ければ、実質的に連続して用いることができるという特徴から、種々の用途、特に、電気自動車用電源、家庭用分散型電源、携帯機器用電源等として注目されている。

【0004】

一方、アノードに供給する燃料としては、代表的なものとして、純水素や、改質触媒を用いてアルコール類や炭化水素類等の燃料から生成させた水素（以後、改質水素ということがある。）等の気体燃料、メタノール、ジメチルエーテル、エチレングリコール、多価アルコール等と水との混合液体燃料等が検討されているが、課題も残されている。即ち、一般に、液体燃料を用いる燃料電池は出力が低く、一方、気体燃料を用いる燃料電池は、貯蔵、運搬の点で体積エネルギー密度が低い。

【0005】

そこで、燃料電池本体だけでなく、改質器をもシステムに搭載して、液体燃料から改質水素を発生させながら、同時に発電する方法が提案されている。しかし、改質水素には、改質反応によって発生する一酸化炭素が残留しており、これが白金触媒を被毒して、燃料電池の出力を低下させるという問題がある。このため、一酸化炭素を除去する装置を改質器に付加する方策もあるが、しかし、このような方策によれば、システム全体が大型化するので、スペースの限られた携帯機器用途や車載用途では問題となり、かくして、被毒の影響がなくなるレベルまで、一酸化炭素の含量を減らすことができないのが現状である。

【0006】

そこで、別の方策として、白金よりも被毒を受け難い電極触媒として、白金とルテニウム合金に代表される種々の白金合金触媒が提案されているが、しかし、未だにその効果は十分でない。更に、燃料電池用燃料ガス中の一酸化炭素を選択的に酸化して、燃料ガス中の一酸化炭素濃度を低減することも提案されているが（特許文献1参照）、一酸化炭素による電極触媒の被毒を抑制する方向の対策ではない。

【特許文献1】特表2003-5190687号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、電極触媒として、白金又は白金合金を担持させたアノードを有し、このアノードに改質水素を燃料として供給する固体高分子型燃料電池料における上述した問題を解決するためになされたものであって、改質水素に含まれる一酸化炭素による電極触媒の被

毒を抑制して、高い出力を発現することができる固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明によれば、プロトン伝導性イオン交換電解質膜を挟んで、カソードとアノードとを配設し、上記カソードに酸素（又は空気）を供給し、上記アノードに一酸化炭素を含む水素を供給する燃料電池において、カソードが導電性多孔質基材に白金又は白金合金とプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーを担持させてなり、アノードが導電性多孔質基材に白金又は白金合金とプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーを担持させてなると共に、少なくともアノードにプロトン供給性物質を担持させてなることを特徴とする燃料電池が提供される。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、少なくともアノードにプロトン供給性物質を担持させることによって、アノードが電極触媒として白金や白金一ルテニウム合金を有する場合であっても、そのようなアノードに一酸化炭素を含む水素を燃料として供給しても、アノードの電極触媒は被毒が抑制されて、高い出力を有する燃料電池を得ることができる。特に、本発明に従って、上記プロトン供給性物質として、架橋剤にて架橋されたプロトン酸を用いることによって、プロトン供給性物質の電極への担持安定性が増大し、500時間の長期の運転においても、出力密度の低下を低い水準に抑えることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明による燃料電池は、導電性多孔質基材上に白金又は白金合金とプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーを含む電極触媒層を担持させてなるカソードと導電性多孔質基材上に白金又は白金合金とプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーを含む電極触媒層を担持させてなるアノードとをプロトン伝導性イオン交換電解質膜を挟んで配設してなり、上記カソードとアノードのうち、少なくともアノードにプロトン供給性物質を担持させてなるものである。

【0011】

このように、カソード及びアノードは、導電性多孔質基材上に電極触媒層を形成してなるものであり、電極触媒層は、例えば、上記白金や白金合金のような貴金属微粒子を担持させたカーボンブラック粉末と、必要に応じて、導電助剤としてのカーボンブラック粉末と、これらを結着させる結着剤と、電気化学反応によって発生するプロトンの伝導体となるプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーとからなる。ここに、プロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーを上記結着剤として用いることもできる。

【0012】

特に、本発明によれば、カソードは、導電性多孔質基材上に白金又は白金合金（例えば、白金一ルテニウム合金）とプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーを担持させてなり、アノードは、導電性多孔質基材上に白金又は白金合金（例えば、白金一ルテニウム合金）とプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーを担持させてなり、少なくともアノードにはプロトン供給性物質を担持させたものである。

【0013】

従って、カソードは、例えば、次のようにして製造される。即ち、白金又は白金合金の微粒子を担持させた導電性カーボンブラック粉末と、必要に応じて、導電助剤としてのカーボンブラックとを適宜の結着剤（例えば、ポリフッ化ビニリデン樹脂のN-メチル-2-ピロリドン溶液やデュポン社製のナフィオン（登録商標）のようなパーカルオロスルホン酸樹脂溶液）を用いてペーストとし、これを導電性多孔質基材（例えば、東レ（株）製カーボンペーパー）上に塗布し、加熱、乾燥させた後、プロトン伝導性樹脂以外のポリマーを結着剤として用いた場合には、触媒層にプロトン伝導性を付与するために、更に、その上にプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマー（例えば、デュポン社製のナフィオン）

の溶液を塗布し、次いで、加熱、乾燥させることによって、カソードを得ることができる。しかし、本発明において、カソードの製造方法は、特に限定されるものではない。

【0014】

アノードも、同様に、次のようにして製造される。即ち、白金又は白金合金の微粒子を担持させた導電性カーボンブラック粉末と、必要に応じて、導電助剤としてのカーボンブラックとを上述したような適宜の結着剤を用いてペーストとし、これを上述したような導電性多孔質基材上に塗布し、加熱、乾燥させた後、これに、例えば、プロトン供給性物質の溶液を含浸させ、加熱、乾燥させ、その後、必要に応じて、更に、その上に上述したようなプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーの溶液を塗布し、次いで、加熱、乾燥させることによって、プロトン供給性物質を有するアノードを得ることができる。しかし、アノードの製造方法は、アノードがプロトン供給性物質を有する限りは、特に、限定されるものではない。

【0015】

本発明において、上記プロトン供給性物質は、

- (a) プロトン酸と
- (b) プロトン酸と塩基性化合物との塩と
- (c) プロトン酸でドープされた導電性高分子組成物

とから選ばれる少なくとも1種である。

【0016】

ここに、上記プロトン酸は、鉱酸でも、有機酸でもよく、要すれば、プロトンを解離し、放出することができるものであれば、いずれでもよい。鉱酸としては、例えば、硫酸、塩酸、リン酸、過塩素酸、臭素酸、硝酸、ホウ酸、ヨウ素酸、フッ酸、リンフッ化水素酸、ホウフッ化水素酸等を例示することができるが、しかし、鉱酸はこれらに限定されるものではない。

【0017】

他方、有機酸としては、分子中にカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基及びホスホン酸基から選ばれる酸性基を有するものが好ましく用いられる。先ず、分子中にカルボキシル基を有する有機酸、即ち、有機カルボン酸は、脂肪族、芳香族、芳香脂肪族、脂環式等の有機カルボン酸を含み、一塩基酸でもよく、多塩基酸でもよく、更に、このような有機酸は、水酸基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基等の置換基を有していてもよい。

【0018】

従って、かかる有機酸の具体例として、例えば、酢酸、酪酸、ペントデカフルオロオクタン酸、ペントフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、モノフルオロ酢酸、モノプロモ酢酸、モノクロロ酢酸、シアノ酢酸、アセチル酢酸、ニトロ酢酸、トリフェニル酢酸、蟻酸、シュウ酸、安息香酸、m-プロモ安息香酸、p-クロロ安息香酸、m-クロロ安息香酸、o-ニトロ安息香酸、2,4-ジニトロ安息香酸、3,5-ジニトロ安息香酸、ピクリン酸、o-クロロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、m-ニトロ安息香酸、トリメチル安息香酸、p-シアノ安息香酸、m-シアノ安息香酸、5-アミノサリチル酸、o-メトキシ安息香酸、p-オキシ安息香酸、マンデル酸、フタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、コハク酸、 α -アラニン、 β -アラニン、グリシン、グリコール酸、チオグリコール酸、エチレンジアミン-N, N'-二酢酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-四酢酸等を挙げることができる。

【0019】

次に、分子中に酸性基としてスルホン酸基、硫酸基、リン酸基又はホスホン酸基を有する有機酸としては、例えば、アミノナフトールスルホン酸、メタニル酸、スルファニル酸、アリルスルホン酸、ラウリル硫酸、キシレンスルホン酸、クロロベンゼンスルホン酸、1-プロパンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、1-ヘキサンスルホン酸、1-ヘプタンスルホン酸、1-ノナンスルホン酸、1-デカンスルホン酸、1-ドデカンスルホン酸

、ベンゼンスルホン酸、スチレンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、リン酸メチル、リン酸エチル、リン酸プロピル、リン酸ブチル等のリン酸アルキルモノエステル類、リン酸ジメチル、リン酸ジエチル、リン酸ジプロピル、リン酸ジブチル等のリン酸アルキルジエステル類、ホスホン酸メチル、ホスホン酸エチル、ホスホン酸プロピル、ホスホン酸ブチル等のホスホン酸アルキルモノエステル類等を挙げることができる。

【0020】

特に、本発明によれば、有機酸は、分子中にカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基及びホスホン酸基から選ばれる酸性基を有するポリマー、即ち、ポリマー酸であることが好ましく、なかでも、分子中にスルホン酸基又は硫酸基を有するポリマー酸が好ましく用いられる。

【0021】

本発明によれば、このようなポリマー酸は、分子中にカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基及びホスホン酸基から選ばれる酸性基を有するモノマーの単独重合体でもよく、特に、本発明によれば、酸性基を有するモノマーとしては、分子中にカルボキシル基又は硫酸基を有するものが好ましい。

【0022】

また、本発明によれば、適宜のモノマーの単独重合体やコモノマーとの共重合体を製造した後、これに化学的な処理、例えば、スルホン化等を施してなるスルホン化ポリマーも、分子中に酸性基を有するポリマー酸として好適に用いることができる。

【0023】

このように、分子中に酸性基を有するモノマーの単独重合体や、また、上記スルホン化ポリマーとして、例えば、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸、ポリスチレンスルホン酸、スルホン化ポリスチレン/ブタジエン共重合体、ポリアリルスルホン酸、ポリメタリルスルホン酸、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ポリハロゲン化アクリル酸等を挙げることができる。

【0024】

また、本発明によれば、分子中にスルホン酸基又は硫酸基を有するモノマーと、分子中にスルホン酸基と硫酸基のいずれをも含まないモノマーとの共重合体もポリマー酸として好適に用いることができる。上記分子中にスルホン酸基と硫酸基のいずれをも含まないモノマーは、スルホン酸基や硫酸基のような強酸性基の存在下に加水分解等の劣化を受けないものであることが望ましく、従って、そのようなモノマーとしては、例えば、スチレン、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ビニルアミン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等を挙げることができる。

【0025】

従って、このような共重合体からなるポリマー酸としては、例えば、スチレン/ビニルスルホン酸共重合体、スチレン/ビニル硫酸共重合体、スチレン/スチレンスルホン酸共重合体、スチレン/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体、N-ビニルピロリドン/ビニルスルホン酸共重合体、N-ビニルピロリドン/ビニル硫酸共重合体、N-ビニルピロリドン/N-ビニルピロリドンスルホン酸共重合体、N-ビニルピロリドン/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体、アクリル酸/ビニルスルホン酸共重合体、アクリル酸/ビニル硫酸共重合体、アクリル酸/スチレンスルホン酸共重合体、アクリル酸/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体、メタクリル酸/ビニルスルホン酸共重合体、メタクリル酸/ビニル硫酸共重合体、メタクリル酸/スチレンスルホン酸共重合体、メタクリル酸/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体、アクリルアミド/ビニル硫酸共重合体、アクリルアミド/アクリルアミドスルホン酸共重合体、アクリルアミド/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体、アクリロニトリル/ビニルスルホン酸共重合体、アクリロニトリル/ビニル硫酸共重合体、

アクリロニトリル／スチレンスルホン酸共重合体、アクリロニトリル／2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体、N-ビニルピロリドン／ビニルスルホン酸共重合体、N-ビニルピロリドン／ビニル硫酸共重合体、N-ビニルピロリドン／スチレンスルホン酸共重合体、N-ビニルピロリドン／2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体等を挙げることができる。上記に類似する三元共重合体もまた、好適に用いることができる。

【0026】

また、フェノールとフェノールスルホン酸との付加縮合反応によって得られるフェノールスルホン酸ノボラック樹脂も、本発明において好ましく用いることができるポリマー酸の一例として挙げることができる。このようなフェノールスルホン酸ノボラック樹脂を製造するに際して、フェノールやフェノールスルホン酸は、種々の置換基を有していてよいのは勿論である。

【0027】

特に、このような分子中に酸性基を有する共重合体からなるポリマー酸は、その製造に際して、共重合させる酸性基を有するモノマーと酸性基を有しないモノマーとの割合を調節することによって、得られるポリマー酸中の酸性基、例えば、スルホン酸基や硫酸基の割合を自由に調整することができ、かくして、後述するように、ポリマー酸のイオン交換容量を容易に調整することができる。

【0028】

イオン交換容量とは、ポリマー酸が有するイオン交換可能な酸性基の当量数を、乾燥樹脂重量1g当たりに換算して、ミリ当量単位で表した量である。このようなポリマー酸のイオン交換容量は以下のようにして測定することができる。即ち、先ず、そのポリマー酸の乾燥重量を精秤する。次いで、予め、濃度を標定したアルカリ水溶液の一定量中に上記ポリマー酸を加え、必要に応じて攪拌しながら、所定時間にわたって、上記ポリマー酸をアルカリと反応させた後、上記ポリマー酸を上記アルカリ水溶液からを除去する。この後、アルカリ水溶液中に残存するアルカリを逆滴定して、その残存量を求めれば、その結果から、上記ポリマー酸の乾燥重量1g当たりのイオン交換容量を算出することができる。イオン交換容量の単位は、「meq/g (ミリ当量/g)」である。ここに、「eq」は、酸塩基反応の当量を示し、「m」は1/1000を示す接頭語(ミリ)である。

【0029】

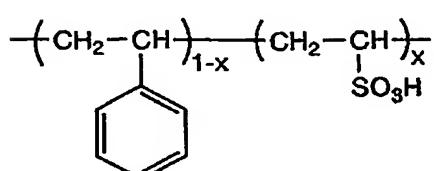
上述したように、分子中にスルホン酸基のような酸性基を有するモノマーと分子中にそのような酸性基を有しないモノマーとを共重合させて、ポリマー酸を得る場合には、得られるポリマー酸のイオン交換容量を自由に設計することができる。一例として、スチレンとビニルスルホン酸を共重合させて、スチレン／ビニルスルホン酸共重合体からなるポリマー酸を得る場合において、得られるポリマー酸中のビニルスルホン酸成分に基づくイオン交換容量は、例えば、次のようにして求めることができる。

【0030】

次式(I)

【0031】

【化1】



(I)

【0032】

(式中、xはビニルスルホン酸のモル分率を示す。)

で表されるスチレン／ビニルスルホン酸共重合体について考える。スチレンの分子量は104であり、ビニルスルホン酸の分子量は108であるから、上記共重合体の繰り返し単位の式量は、

$$104(1-x) + 108x = 104 + 4x$$

である。また、この繰り返し単位におけるスルホン酸基の数はxである。そこで、スルホン酸基1個当たりの式量は、

$$(104 + 4x) / x$$

となる。従って、この共重合体1gのモル数は、

$$1 / (104 + 4x) / x = x / (104 + 4x)$$

となる。よって、乾燥樹脂1g当たりのミリ当量数であるイオン交換容量は、

$$1000x / (104 + 4x)$$

で表される。

【0033】

従って、ビニルスルホン酸のモル分率を0から1に変化させると、スチレン／ビニルスルホン酸共重合体のイオン交換容量を0から9.26meq/gまで変化させることができる。因に、ビニルスルホン酸のモル分率が0.10、0.20及び0.50であるとき、共重合体のイオン交換容量はそれぞれ0.96meq/g、1.91meq/g及び4.72meq/gと計算することができる。しかし、ビニルスルホン酸のコモノマーとして、スチレン以外ものを用いれば、得られる共重合体のイオン交換容量は、ビニルスルホン酸のモル分率が同じであっても、上記スチレン／ビニルスルホン酸共重合体における値とは相違する。

【0034】

特に、本発明によれば、プロトン供給性物質として、ポリマー酸を用いるとき、1.6meq/g以上のイオン交換容量を有するポリマー酸を用いることによって、電極触媒の一酸化炭素による被毒をよく抑えることができる。用いるポリマー酸のイオン交換容量の値が大きいほど、電極触媒の一酸化炭素による被毒をよく抑えることができる。パーフルオロスルホン酸（デュポン社製ナフィオン）のイオン交換容量は1.0meq/g以下である。

【0035】

また、本発明によれば、アノードに担持されているポリマー酸は、架橋剤で架橋していてもよい。ポリマー酸を架橋剤にて架橋するには、ポリマー酸は、架橋剤によって架橋するための官能基を有していることが必要である。架橋剤の具体例として、例えば、多官能性イソシアネート類、多官能性酸無水物類、多官能性エポキサイド類、多官能性カルボジイミド類等を挙げることができる。しかし、本発明において用いる架橋剤は、これらに限定されるものではない。本発明において、上記多官能性イソシアネート類は、フェノール類やオキシム類等のブロック剤によってイソシアネート基がブロックされたブロックポリイソシアネートであってもよい。このようなブロックポリイソシアネートは、特に、水溶液系やアルコール等の活性水素を有する溶剤中において架橋剤として好適に用いることができる。このようなブロックポリイソシアネートは、加熱乾燥時にブロック化剤がイソシアネート基から脱離してイソシアネート基を再生し、このイソシアネート基が活性水素を有するプロトン供給性物質と反応し、架橋構造を形成して、溶剤不溶性となる。

【0036】

このような架橋剤を用いることによって、例えば、アミノ基、水酸基、カルボキシル基等のような活性水素を有する官能基を分子中に有するポリマー酸を架橋させることができる。また、ポリマー酸が分子中に二重結合を有する場合には、ラジカル開始剤類やイオウ類を用いることによって、ポリマー酸を架橋させることができる。例えば、ポリマー酸として、フェノールスルホン酸ノボラック樹脂を用いる場合であれば、フェノールスルホン酸ノボラック樹脂の有するフェノール性水酸基を多官能イソシアネートと反応させ、樹脂を架橋させることによって、フェノールスルホン酸ノボラック樹脂を水不溶性の樹脂に変換させることができる。但し、多官能ポリイソシアネートは、ブロックポリイソシアネー

トの形態で用いることが望ましい。

【0037】

一般に、ポリマー酸は水溶性であることが多いので、このようなポリマー酸をプロトン供給性物質として用いる場合に、これを架橋剤で架橋させて水不溶性とすることは、ポリマー酸を燃料電池電極から流出させることなく、電極上に安定に担持させるうえで非常に有用である。

【0038】

更に、本発明によれば、プロトン供給性物質は、上述したようなプロトン酸と塩基性化合物とからなる塩であってもよい。ここに、上記塩基性化合物は、水酸基イオンやアルコキシリオンのように負電荷を有するものは、プロトン酸と中和して、プロトンが消失するので好ましくない。本発明によれば、上記塩基性化合物は、電荷をもたず、非共有電子対を有して、塩基性を示すものが好ましく、従って、そのような塩基性化合物としては、有機アミンや含窒素複素環化合物が好ましく、具体的には、例えば、トリエチルアミン、エチレンジアミン、ピペリジンのような脂肪族又は脂環式アミン化合物、アニリン、ジフェニルアミン、フェニレンジアミン、トルイジンのような芳香族アミン、ピリジンやイミダゾール等のような含窒素複素芳香環化合物等を挙げることができる。

【0039】

また、プロトン酸と塩を形成する塩基性化合物は、ポリマーであってもよい。そのようなポリマーとしては、分子中にアミノ基のような塩基性基を有するもの、即ち、ポリマー塩基が好ましい。従って、そのようなポリマー塩基のポリマー主鎖は、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテル、縮合複素環ポリマー等、特に、制約を受けるものではない。

【0040】

本発明において、上記ポリマー塩基の具体例として、例えば、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール、ポリベンズイミダゾール、ポリキノリン等を挙げることができる。このほか、芳香環に塩基性基、例えば、アミノ基を有するポリマー塩基は、分子中に芳香環を有するポリマーの芳香環を常法に従って混酸等のニトロ化試薬にてニトロ化した後、従来より知られている種々の方法によってニトロ基をアミノ基に還元することによって容易に得ることができる。

【0041】

また、本発明によれば、プロトン供給性物質は、プロトン酸でドープされた導電性高分子組成物であってもよい。このような導電性高分子としては、プロトン酸を放出できるものとして、例えば、p型導電性高分子を酸化型とし、これをプロトン酸ドープしたもののが好ましく用いられる。具体的には、ポリアニリン、ポリアルキルアニリン、ポリ(0-フェニレンジアミン)、ポリピロール、ポリインドール等を挙げることができる。n型導電性高分子は、これをプロトン酸の存在下に電解還元して、プロトン酸をドープしたものを用いることができる。このようなn型導電性高分子の具体例として、例えば、ポリフェニルキノキサリン等を挙げることができる。

【0042】

特に、本発明によれば、燃料電池の長期にわたる使用においても、電極からのプロトン供給性物質の散逸を抑制するために、プロトン供給性物質がポリマーを含むことが好ましく、例えば、プロトン酸としてポリマー酸や導電性高分子組成物を用いることや、また、プロトン酸とポリマー塩基との塩をプロトン供給性物質として用いることが望ましい。

【0043】

本発明によれば、このようなプロトン供給性物質は、少なくともアノードに担持される。本発明によれば、アノードへの担持量は、白金又は白金合金のカーボンペーパー上への担持量100重量部に対して、通常、10~10000重量部の範囲である。白金又は白金合金のカーボンペーパー上への担持量100重量部に対して、アノードへのプロトン供給性物質の担持量が10重量部よりも少ないときは、一酸化炭素に対するアノードの被毒の抑制効果が十分にみられず、他方、10000重量部よりも多いときは、燃料電池シス

テムの配管やセル等の金属部分の腐食等の不都合が生じるので好ましくない。

【0044】

本発明による燃料電池においては、プロトン伝導性イオン交換電解質膜には、従来の固体高分子膜型電池に用いられているようなパーカルオロスルホン酸樹脂からなる陽イオン交換膜、例えば、ナフィオン（登録商標）が好適に用いられるが、しかし、これに限定されるものではない。従って、例えば、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂からなる多孔質膜に上記ナフィオンや他のイオン伝導性物質を含浸させたものや、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂からなる多孔質膜や不織布に上記ナフィオンや他のイオン伝導性物質を担持させたものでもよい。但し、本発明において、プロトン伝導性イオン交換電解質膜は、プロトン供給性物質には含まれないものとする。

【0045】

本発明による燃料電池においては、カソードに酸素が気体で供給され、アノードに一酸化炭素を含む水素が気体で供給される。上記酸素は、空気であってもよい。また、一酸化炭素を含む水素としては、例えば、改質触媒を用いてアルコール類や炭化水素類等の燃料から生成させた改質水素が好ましく用いられる。特に、本発明による燃料電池においては、一酸化炭素を10～5000 ppmの範囲で含む改質水素を燃料としても、アノードの電極触媒の被毒をよく抑制して、長期間にわたって、高い出力を得ることができる。

【0046】

改質水素を製造する方法は、既によく知られており、例えば、メタノールの改質であれば、改質触媒を用いてメタノールを水蒸気改質すると共に、一酸化炭素改質を行って、水素と二酸化炭素を得ることができる。このようなメタノールの改質による改質水素は、尚、多くの一酸化炭素を含むので、一酸化炭素を選択的に二酸化炭素に接触酸化すれば、一酸化炭素を数百 ppmまで低減することができる。しかし、本発明において、燃料として用いる一酸化炭素を含む水素の由来は、特に限定されるものではない。

【0047】

また、本発明による燃料電池の作動温度は、通常、0℃以上であり、15～120℃の範囲が好ましく、特に、30～100℃の範囲が好ましい。作動温度が高すぎるとときは用いる材料の劣化や剥離等が起こるおそれがある。

【実施例】

【0048】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0049】

実施例1

白金を20重量%担持させた導電性カーボンブラック粉末（米国エレクトロケム社製EC-20-PTC）180mg、導電性カーボンブラック36mg、ポリフッ化ビニリデン24mg及びN-メチル-2-ピロリドン940mgを乳鉢にて混合して、ペーストとした。このペーストの一部を2.3cm角のカーボンペーパー（東レ（株）製TGP-H-90、膜厚260μm）の片面上に塗布し、80℃で60分間加熱して、乾燥させた。このようにして調製した白金担持カーボンペーパーにおいて、固形分担持量は20mgであり、そのうち、白金の担持量は3mgであった。次いで、この白金担持カーボンペーパーの白金担持表面の上にプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーであるナフィオン（登録商標）の5重量%アルコール系溶液（アルドリッヂ社製）を塗布し、80℃で30分間、加熱し、乾燥させて、カーボンペーパー上に電極触媒層を有するカソードを得た。

【0050】

次に、上記と同様に作製した白金担持カーボンペーパーの白金担持表面の上に脱ドープ状態のポリフェニルキノキサリンのm-クレゾール溶液を滴下し、80℃で120分間加熱して、乾燥させた。この白金担持カーボンペーパーにおいて、ポリフェニルキノキサリンの担持量は1mgであった。このようにして、白金担持カーボンペーパーの白金担持表面の上にポリフェニルキノキサリンを担持させ、更にその上にナフィオンの5重量%アル

コール系溶液（アルドリッヂ社製）を塗布し、80℃で30分間加熱して、乾燥させた。このようにして得られた電極を白金線に固定し、6M硫酸水溶液中にて、-0.2V（対SCE）で30分間電解還元し、ポリフェニルキノキサリンをn型ドーピングして、硫酸を担持させた後、窒素雰囲気下、80℃で60分間加熱し、乾燥して、カーボンペーパー上に電極触媒層を有するアノードを得た。

【0051】

このようにして得られたカソードとアノードとの間にプロトン伝導性イオン交換電解質膜として酸型ナフィオン膜（デュポン社製ナフィオン112）を置き、金型を用いて、窒素雰囲気中、温度135℃の条件下、ホットプレスにて加熱加圧して、電極-プロトン交換膜接合体を得、これを用いて試験用の単層の燃料電池セルを組み立てた。

【0052】

この燃料電池セルを燃料電池評価装置（東陽テクニカ（株）製、以下、同じ）に組み込み、セル温度70℃とし、加湿器温度70℃で酸素ガスを500mL/分の割合でカソードに供給すると共に、加湿器温度70℃で水素/二酸化炭素混合ガス（水素/二酸化炭素モル比75/25、一酸化炭素を200ppm含む。）を500mL/分の割合でアノードに供給した。供給ガス圧力は常圧とした。この電池の出力密度は、電圧0.4Vにおいて33mW/cm²であった。

【0053】

実施例2

白金-ルテニウム合金（白金/ルテニウム重量比2/1）を30重量%担持させた導電性カーボンブラック粉末（米国エレクトロケム社製EC/20/10-PT/RU）120mg、導電性カーボンブラック96mg、ポリフッ化ビニリデン24mg及びN-メチル-2-ピロリドン940mgを乳鉢にて解碎混合して、ペーストとした。このペーストの一部を実施例1と同じ2.3cm角のカーボンペーパーの片面上に塗布し、80℃で60分間加熱して、乾燥させた。このようにして調製した白金-ルテニウム合金担持カーボンペーパーにおいて、固形分の担持量は20mgであり、そのうち、白金-ルテニウム合金の担持量は3mgであった。次いで、この白金-ルテニウム合金担持カーボンペーパーの白金-ルテニウム合金を担持させた表面の上にプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーであるナフィオン（登録商標）の5重量%アルコール系溶液（アルドリッヂ社製）を塗布し、80℃で30分間、加熱し、乾燥させた後、室温下で4M硫酸水溶液に30分間浸漬し、その後、80℃で60分間加熱し、乾燥させて、カーボンペーパー上に電極触媒層を有するアノードを得た。

【0054】

このようにして得られたアノードと上記実施例1と同様にして得られたカソードとの間に酸型ナフィオン膜（デュポン社製ナフィオン112）を置き、金型を用いて、温度135℃の条件下、ホットプレスを用いて、加熱加圧して、電極-プロトン交換膜接合体を得、これを用いて、試験用の単層の燃料電池セルを組み立てた。

【0055】

この燃料電池セルを燃料電池評価装置に組み込み、セル温度40℃とし、加湿器温度40℃で酸素ガスを500mL/分の割合でカソードに供給すると共に、加湿器温度40℃で水素/二酸化炭素混合ガス（水素/二酸化炭素モル比75/25、一酸化炭素を200ppm含む。）を500mL/分の割合でアノードに供給した。供給ガス圧力は常圧とした。この電池の出力密度は、電圧0.4Vにおいて36mW/cm²であった。

【0056】

比較例1

アノードの製造に際して、ポリフェニルキノキサリンを担持させず、n型ドーピングのための6M硫酸水溶液中での電解還元を行わなかった以外は、実施例1と同様にして、試験用の単層の燃料電池セルを組み立てた。この電池の出力密度は、電圧0.4Vにおいて9mW/cm²であった。

【0057】

比較例 2

実施例 2において、アノードの製造に際して、アノードに硫酸を担持させなかつた以外は、同様にして得たアノードを用いて、実施例 1と同様にして、試験用の単層の燃料電池セルを組み立てた。この電池の出力密度は、電圧 0.4 Vにおいて 12 mW/cm^2 であった。

【0058】

実施例 3

白金一ルテニウム合金触媒として、米国エレクトロケム社製 EC/20/10-PT/RUに代えて、ジョンソン・マッセイ・フェュエル・セルズ・ジャパン製ハイスペック 10000を用いたことと、4 M硫酸処理をしなかつたこと以外は、実施例 2と同様にして、カーボンペーパー上に電極触媒層を有するアノードを得た。

【0059】

このアノードをシャーレ中の 2 N ポリビニルスルホン酸水溶液に浸漬し、そのまま真空乾燥機中、室温下に真空含浸した。アノード表面から一面に気泡が発生するまで真空度を上げ、その状態で 1 分間保持した後、真空乾燥機の真空度を下げ、大気圧にまで戻した。そのまま 12 時間放置した後、アノードを取り出し、表面に付着したポリビニルスルホン酸をペーパータオルに挟んで取り除いた後、熱風循環乾燥機中、80 °Cにて 30 分間乾燥した。上記ポリビニルスルホン酸のイオン交換容量は 9.3 meq/g である。

【0060】

上記のようにして得られたアノードと、実施例 1と同様にして得られたカソードを用いて、実施例 1と同様にして、カソードとアノードとの間にプロトン伝導性イオン交換電解質膜として酸型ナフィオン膜（デュポン社製ナフィオン 112 を置き、金型を用いて、温度 135 °Cの条件下、ホットプレスにて加熱加圧して、電極-プロトン交換膜接合体を得、これを用いて試験用の単層の燃料電池セルを組み立てた。

【0061】

この燃料電池セルを燃料電池評価装置に組み込み、セル温度 25 °Cとし、加湿器温度 35 °Cで酸素ガスを 500 mL/分の割合でカソードに供給すると共に、加湿器温度 35 °Cで水素/二酸化炭素混合ガス（水素/二酸化炭素モル比 75/25、一酸化炭素を 200 ppm 含む。）を 500 mL/分の割合でアノードに供給した。供給ガス圧力は常圧とした。この電池の出力密度は、電圧 0.4 Vにおいて 120 mW/cm^2 であり、電圧 0.65 Vにおいて 67 mW/cm^2 であった。

【0062】

実施例 4

ポリビニルスルホン酸に代えて、スチレン/ビニルスルホン酸共重合体を用いた以外は、実施例 3と全く同様にして、カーボンペーパー上に電極触媒層を有するアノードを得た。上記スチレン/ビニルスルホン酸共重合体は、スチレンとビニルスルホン酸のエマルジョン重合によって得られたもので、ビニルスルホン酸モル分率 0.75、イオン交換容量、7.0 meq/g である。

【0063】

上記のようにして得られたアノードと実施例 1と同様にして得られたカソードを用いて、実施例 1と同様にして、カソードとアノードとの間にプロトン伝導性イオン交換電解質膜として酸型ナフィオン膜（デュポン社製ナフィオン 112）を置き、金型を用いて、温度 135 °Cの条件下、ホットプレスにて加熱加圧して、電極-プロトン交換膜接合体を得、これを用いて試験用の単層の燃料電池セルを組み立てた。

【0064】

この燃料電池セルを燃料電池評価装置に組み込み、セル温度 25 °Cとし、加湿器温度 35 °Cで酸素ガスを 500 mL/分の割合でカソードに供給すると共に、加湿器温度 35 °Cで水素/二酸化炭素混合ガス（水素/二酸化炭素モル比 75/25、一酸化炭素を 200 ppm 含む。）を 500 mL/分の割合でアノードに供給した。供給ガス圧力は常圧とした。この電池の出力密度は、電圧 0.4 Vにおいて 100 mW/cm^2 であり、電圧 0.

6.5 Vにおいて 61 mW/cm^2 であった。

【0065】

比較例3

実施例3において、カーボンペーパー上に電極触媒層を有するアノードを2Nポリビニルスルホン酸水溶液に真空含浸しなかった以外は、すべて同様にして、電極-プロトン交換膜接合体を得、これを用いて試験用の単層の燃料電池セルを組み立てた。

【0066】

この燃料電池セルを燃料電池評価装置に組み込み、セル温度25°Cとし、加湿器温度35°Cで酸素ガスを500mL/分の割合でカソードに供給すると共に、加湿器温度35°Cで水素/二酸化炭素混合ガス（水素/二酸化炭素モル比75/25、一酸化炭素を200ppm含む。）を500mL/分の割合でアノードに供給した。供給ガス圧力は常圧とした。この電池の出力密度は、電圧0.4Vにおいて 30 mW/cm^2 であり、電圧0.65Vにおいても、 30 mW/cm^2 であった。

【0067】

実施例5

白金-ルテニウム合金（白金/ルテニウム重量比2/1）を30重量%担持させた導電性カーボンブラック粉末（米国エレクトロケム社製EC/20/10-PT-RU）120mg、導電性カーボンブラック96mg、p-フェノールスルホン酸ノボラック樹脂水溶液（小西化学工業（株）製、固形分濃度45.9%、平均分子量22000）261mg、ロックポリイソシアネートAQB-102（日本ポリウレタン工業（株）製）850mg及びN-メチル-2-ピロリドン3440mgを乳鉢にて解碎混合して、ペーストとした。このペーストの一部を実施例1と同じ2.3cm角のカーボンペーパーの片面上に塗布し、150°Cで60分間加熱して、乾燥させると共に、ロックポリイソシアネートのロック剤を脱離させ、イソシアネート基を再生せしめて、これによってp-フェノールスルホン酸ノボラック樹脂フェノール性水酸基と架橋反応を行わせた。

【0068】

このようにして調製した白金-ルテニウム合金担持カーボンペーパーにおいて、固形分の担持量は95mgであり、そのうち、白金-ルテニウム合金の担持量は5.8mgであった。次いで、この白金-ルテニウム合金担持カーボンペーパーの白金-ルテニウム合金を担持させた表面の上にプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーであるナフィオン（登録商標）の5重量%アルコール系溶液（アルドリッヂ社製）を塗布し、80°Cで30分間、加熱し、乾燥させ、かくして、カーボンペーパー上に電極触媒層を有するアノードを得た。

【0069】

このアノードと前記実施例1と同様にして得られたカソードとの間に酸型ナフィオン膜（デュポン社製ナフィオン112）を置き、金型を用いて、温度135°Cの条件下、ホットプレスを用いて、加熱加圧して、電極-プロトン交換膜接合体を得、これを用いて、試験用の単層の燃料電池セルを組み立てた。

【0070】

この燃料電池セルを、燃料電池評価装置に組み込み、セル温度20°Cとし、加湿器温度20°Cで酸素ガスを500mL/分の割合でカソードに供給すると共に、加湿器温度20°Cで水素/二酸化炭素混合ガス（水素/二酸化炭素モル比75/25、一酸化炭素を200ppm含む。）を500mL/分の割合でアノードに供給した。供給ガス圧力は常圧とした。この電池の出力密度は、電圧0.4Vにおいて 60 mW/cm^2 であった。また、この燃料電池を25°Cで連続運転したところ、500時間後においても、出力密度は0.4Vにおいて 50 mW/cm^2 であって、連続運転の耐久性にすぐれるものであった。

【0071】

p-フェノールスルホン酸ノボラック樹脂自体は水溶性であるが、ポリイソシアネートとの反応によって架橋することを次のようにして確認した。即ち、p-フェノールスルホン酸ノボラック樹脂の水溶液にロックポリイソシアネートを加えて溶解させ、これをガ

ラス板の上にキャスティングした後、150℃で30分加熱した。その結果、p-フェノールスルホン酸ノボラック樹脂は架橋して、水不溶性のフィルムを形成した。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】電極触媒として、白金又は白金合金を担持させたアノードを有し、このアノードに供給する燃料として、一酸化炭素を含む改質水素を用いながら、一酸化炭素による上記電極触媒の被毒を抑制して、高い出力を発現することができる固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】プロトン伝導性イオン交換電解質膜を挟んで、カソードとアノードとを配設し、上記カソードに酸素を供給し、上記アノードに一酸化炭素を含む水素を供給する燃料電池において、カソードが導電性多孔質基材に白金又は白金合金とプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーを担持させてなり、アノードが導電性多孔質基材に白金又は白金合金とプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーを担持させてなると共に、少なくともアノードにプロトン供給性物質を担持させてなる燃料電池。

【選択図】なし

特願 2003-425591

出願人履歴情報

識別番号 [000003964]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
氏名 日東電工株式会社